

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-188243
(P2000-188243A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 G 9/052		H 0 1 G 9/05	K 4 G 0 0 1
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/58	1 0 1 D 4 G 0 3 0
35/58	1 0 1	H 0 1 G 9/04	3 0 1 5 E 0 8 2
H 0 1 G 4/008		C 0 4 B 35/00	J
9/07		H 0 1 G 1/01	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-363883

(22)出願日 平成10年12月22日(1998.12.22)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 内藤 一美

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 100070378

弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コンデンサ

(57)【要約】

【課題】 優れた誘電体特性を有する酸化ニオブを使用した、容量の大きいニオブコンデンサのL c特性を改善し、単位重量あたりの容量が大きく、L c特性の良好なニオブコンデンサの提供。

【解決手段】 二つの電極と、電極間に介在する誘電体とから構成されたコンデンサにおいて、誘電体が酸化ニオブNbO_x (X=2.5)を主成分とする第1の層と、酸化ニオブNbO_x (X=2.5)とNbO_x (X=2.0)の混合物を主成分とする第2の層との二層構造からなる誘電体であるコンデンサ。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二つの電極と、電極間に介在する誘電体とから構成されたコンデンサにおいて、誘電体が酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) を主成分とする第1の層と、酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) と NbO_x ($x=2.0$) の混合物を主成分とする第2の層との二層構造からなる誘電体であるコンデンサ。

【請求項2】 誘電体の第1の層に含まれる酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) の含有量が少なくとも90重量%である請求項1に記載のコンデンサ。

【請求項3】 誘電体の第2の層に含まれる酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) と NbO_x ($x=2.0$) との混合物の含有量が少なくとも90重量%である請求項1または2に記載のコンデンサ。

【請求項4】 誘電体の第2の層に含まれる酸化ニオブの NbO_x ($x=2.5$) : NbO_x ($x=2.0$) とのモル比が、1 : 4ないし4 : 1である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のコンデンサ。

【請求項5】 第1の層と第2の層とからなる誘電体層のうちの第1の層の割合が、0.01~10vol%である請求項1ないし4のいずれか1項に記載のコンデンサ。

【請求項6】 電極の一方がニオブまたはニオブの一部を窒化した窒化ニオブである請求項1ないし5のいずれか1項に記載のコンデンサ。

【請求項7】 窒化ニオブ電極が、ニオブを窒素雰囲気中、室温ないし2000℃で1~50時間処理して一部を窒化した窒化ニオブで構成された電極である請求項5に記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なコンデンサ、とりわけ単位重量あたりの容量が大きく、漏れ電流（以下LCと略記する。）特性の良好なコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年ICやプリント基板などの小型化、高集積化により携帯電話、ノートブック型パソコン、電子手帳などの小型、軽量の電子機器が広く普及してきて、これらの電子機器に使用されているコンデンサも小型、大容量のものの開発が望まれている。この分野に使用されているコンデンサの中でもタンタル電解コンデンサはサイズの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため広く使用されている。このタンタル電解コンデンサの誘電体としては酸化タンタルが使用されているが、コンデンサの容量を更に大きくするためには酸化タンタルよりは誘電率の高い酸化ニオブや酸化チタンを誘電体に用いたニオブコンデンサやチタンコンデンサの開発が求められる。

【0003】 しかし、これら酸化ニオブや酸化チタンを

誘電体として用いたコンデンサはLC特性が不良で実用に耐えるものではなく、その改善が必要である。本発明者らは、これらのコンデンサのうち、酸化ニオブを誘電体としたニオブコンデンサのLC不良の原因の一つが、酸化ニオブを構成するニオブに対する酸素の結合量の過剰または不足によることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、優れた誘電体特性を有する酸化ニオブを使用した、容量の大きいニオブコンデンサのLC特性を改善し、単位重量あたりの容量が大きく、LC特性の良好なニオブコンデンサを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、[1] 二つの電極と、電極間に介在する誘電体とから構成されたコンデンサにおいて、誘電体が酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) を主成分とする第1の層と、酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) と NbO_x ($x=2.0$) の混合物を主成分とする第2の層との二層構造からなる誘電体であるコンデンサ、[2] 誘電体の第1の層に含まれる酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) の含有量が少なくとも90重量%である上記[1]に記載のコンデンサ、

[3] 誘電体の第2の層に含まれる酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) と NbO_x ($x=2.0$) との混合物の含有量が少なくとも90重量%である上記[1]または[2]に記載のコンデンサ、[4] 誘電体の第2の層に含まれる酸化ニオブの NbO_x ($x=2.5$) : NbO_x ($x=2.0$) とのモル比が、1 : 4ないし4 : 1である上記[1]ないし[3]のいずれかに記載のコンデンサ、[5] 第1の層と第2の層とからなる誘電体層のうちの第1の層の割合が、0.01~10vol%である上記[1]ないし[4]のいずれかに記載のコンデンサ、

【0006】 [6] 電極の一方がニオブまたはニオブの一部を窒化した窒化ニオブである上記[1]ないし

[5]のいずれかに記載のコンデンサ、及び[7] 窒化ニオブ電極が、ニオブを窒素雰囲気中、室温ないし2000℃で1~50時間処理して一部を窒化した窒化ニオブで構成された電極である上記[5]に記載のコンデンサ、を開発することにより上記の目的を達成した。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のコンデンサは、誘電体として酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) を主成分として含有する第1の層と酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$) 及び NbO_x ($x=2.0$) との混合物を主成分とする第2の層との二層構造からなる誘電体層を用いたコンデンサである。一般に酸化ニオブの構造を NbO_x (x はニオブに結合する酸素のモル比を示す)と表現すると、 x の値として、0.9、1.0、1.1、2.0及び

2. 5の割合で結合のものが知られている。これらの結合値を持つ酸化ニオブはX線光電子分光法による解析によってこの構造は公知である。

【0008】本発明者は研究の結果、これら酸化ニオブのうち、 NbO_x ($x=2.5$)を主成分とする第1の層と、 NbO_x ($x=2.5$)及び NbO_x ($x=2.0$)との混合物を主成分とする第2の層との二層構造とした酸化ニオブを誘電体とした時は別として、それ以外の酸化ニオブを主たる成分とする酸化ニオブを誘電体としてコンデンサを作成すると、これらのコンデンサのLC値が不良となることを見出した。この原因はまだ完全に解明できてはいないが、LC値が不良となる理由として前記した二層構造以外の酸化ニオブを主成分として誘電体を形成した場合、誘電体中の酸素が誘電体側から電極側へ、または電極に付着している内蔵酸素が電極側から誘電体側に移動が行われることにより、誘電体自身の特性が不安定になることによるものと推定される。

【0009】これに対し、前記した二層構造の酸化ニオブを誘電体として使用した場合、前述した酸素の移動が生じても誘電体内部でおき、見かけ上平衡状態になっていて結果として誘電体自身の特性が安定化されているものと考えられる。本発明のコンデンサに使用する誘電体で、第1層の酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$)の量や第2層の酸化ニオブ NbO_x ($x=2.5$)及び NbO_x ($x=2.0$)との混合物の組成比が一組成の方に片寄るとか、あるいは誘電体の第2の層に対する第1の層の割合が上昇すると、作製したコンデンサのLC値は大きくなる。LC値は $1\mu A$ 以下が好ましい。LC値を $1\mu A$ 以下に保つには、第1の層の酸化ニオブ中の NbO_x ($x=2.5$)の含有量及び第2の層の NbO_x ($x=2.5$)及び NbO_x ($x=2.0$)との混合物の含有量は少なくとも90重量%以上、特に95重量%以上にするのが好ましい。

【0010】本発明の誘電体層は、前述した原因より方向性は問わないので二つの電極間に誘電体層として存在すれば効果があり、また一定の厚みを有さなくてもよく、更に誘電体内に電極が入り組んだ形状を有する部所があってもよい。この場合、前記した誘電体の含有量に電極の量を加えないのは言うまでもない。更にLC値を良好にするには第2の層の NbO_x ($x=2.5$)及び NbO_x ($x=2.0$)とのモル比を少なくとも1:4から4:1に、好ましくは1:3から3:1の範囲に保ち、さらには誘電体の第2の層に対する第1の層の割合を少なくとも0.01~10vol%、特に0.04~3vol%に保った酸化ニオブをコンデンサの誘電体に用いることが望ましい。

【0011】前述した二層構造の酸化ニオブを主成分とする誘電体層を形成する方法としては、例えば、ニオブを含有するアルコキシ錯体、アセチルアセトナート錯体などニオブ錯体を熱分解及び/または加水分解する方

法、あるいは後記するような電極にニオブやニオブの一部を窒化した窒化ニオブとした場合には該電極を電解酸化するなどして作製することもできる。場合によってはこれらの方法を併用してもよい。このような方法のうち、ニオブを含有する錯体を熱分解及び/または加水分解して作製する場合、錯体の種類、濃度、分解温度、分解時間、分解の雰囲気ガスの種類及びその濃度により、また電解酸化で作製する場合は使用する電極の種類、形状、電解液の種類、濃度、電解温度、時間などにより NbO_x におけるXの値が変化するので、あらかじめ予備実験により作製した誘電体のX線光電子分光法の図をチェックしながら条件を決定しておくことが必要である。一般に分解温度が高く、分解時間が長いほど、分解雰囲気ガス中の酸素ガス濃度が高いほど、また電解液濃度が高いほど、電解温度が高く時間が長いほど、得られた酸化ニオブ NbO_x のXの値が大きくなる傾向にある。

【0012】本発明のコンデンサにおいて使用される一方の電極の材料として、アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブ、ニオブの一部を窒化した窒化ニオブやこれら金属の合金などが挙げられる。電極の形状は板状、箔状、棒状、焼結体などがある。コンデンサの大きさは要求されるコンデンサの容量を勘案して決定される。板状、箔状、棒状の場合は折り曲げたり、巻回したりして単位体積あたりの電極の表面積を増大させて使用する。焼結体電極として使用する場合には、これら金属の微粉末を加圧成形した後、 $10^0 \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ の圧力下に $500 \sim 2,000^\circ\text{C}$ 、数分~数時間焼成することにより作製することができる。

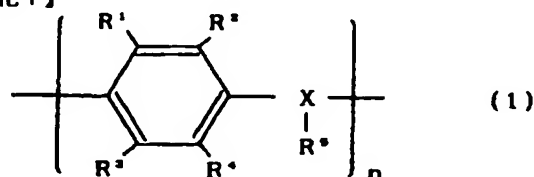
【0013】上記の電極材料において、ニオブや、ニオブの一部を窒化した窒化ニオブを使用すると単位重量あたりの容量が大きいコンデンサが得られること及び該窒化ニオブを使用した時はそれに加えLC特性が更に良好になることにより、ニオブの一部を窒化した窒化ニオブを電極とするニオブコンデンサは高容量で低LCが要求される回路用のコンデンサ電極となるものである。この窒化ニオブは、ニオブ金属の一部を窒素化したもので、例えばニオブを窒素雰囲気下で窒素化することにより得られる。この場合の窒素含有量は、ニオブ金属の形状により変わるが、粒径が $10 \sim 30$ ミクロン程度の粉末においては数 $10 \sim 200,000 \text{ ppm}$ 、好ましくは数 $100 \sim$ 数 $10,000 \text{ ppm}$ である。窒素化反応温度は、限定するわけではないが工業的には $250^\circ\text{C} \sim 2,000^\circ\text{C}$ で、時間は $1 \sim 50$ 時間程度で必要とされる窒素を含有する窒化ニオブが得られる。一般に高温短時間で表面を窒素化することができる。室温程度の低温度においても窒素雰囲気下で数10時間以上ニオブ金属の微粉末を放置しておく必要とされる数 10 ppm の窒素量の窒化ニオブが得られる。

【0014】一方、本発明のコンデンサの他方の電極と

して、アルミニウム電解コンデンサ業界でも公知である電解液、有機半導体からの導電性有機化合物、無機半導体からの無機導電性化合物から選ばれた少なくとも一種のものを使用できる。有機半導体の例として、例えばベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)で表される高分子にドーパントをドーブした導電性高分子を主成分とした有機半導体を挙げることができる。

【0015】

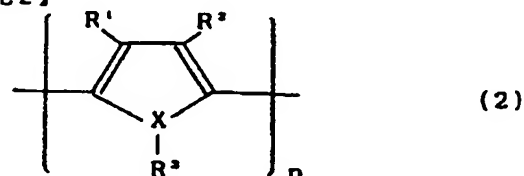
【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、水素、アルキル基またはアルコキシ基、 X は酸素、イオウまたは窒素原子、 R^5 は X が窒素原子との時のみ存在して水素またはアルキル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 、 R^4 は互いに結合して環状になっていてもよい。)

【0016】

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素、アルキル基またはアルコキシ基、 X は酸素、イオウまたは窒素原子、 R^3 は X が窒素原子との時のみ存在して水素またはアルキル基であり、 R^1 、 R^2 は互いに結合して環状になっていてもよい。)

【0017】式(1)または式(2)で表される導電性高分子の例としては、例えばポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロールなどが挙げられる。また無機半導体としては二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体を二種以上併用してもよい。本発明においては誘電体と電極との接続が不完全な部所、例えば一部誘電体と電極との接触が欠けたところがあってもよい。

【0018】

【実施例】以下本発明の実施例を示して、より具体的に説明する。

(実施例1) 幅7mm、長さ120mm、厚さ100ミ

クロンのタンタル箔の中心に太さ0.3mmφ、長さ10mmのタンタル線の一部分(2mm分)を溶接した後、巻回してタンタルリード線を接合して電極を形成した。一方別に用意したペンタプロピルニオベート(ニオブ錯体)の3%トルエン溶液に前記電極をタンタルリード線の上から7mmを残して浸漬して引き上げた後、空気雰囲気中200℃で3時間、続いて85℃水蒸気中で1時間、更に窒素雰囲気中500℃で1時間処理することを繰り返して電極上に酸化ニオブの誘電体層を形成した。この酸化ニオブはX線光電子分光分析により NbO_x ($x=2.5$)の第1層の下に NbO_x ($x=2.5$)及び NbO_x ($x=2.0$)との混合物(モル比3:2)の第2層が存在(第1層の第2層に対する割合が0.4vol%)することを確認した。引き続き、ピロール溶液と過硫酸アンモニウム及びトルエンスルホン酸の混合水溶液に順次電極を浸漬させることを繰り返し、誘電体上にポリピロール層を形成させた。更にカーボンペースト、銀ペーストに順次浸漬、乾燥することにより積層した後、陰極リードを取り付け、エポキシ樹脂で封口してコンデンサとし、その容量及びLC値を測定した。LC値は、電圧印加後1分経過した時の電流値である。結果を表3に示す。

【0019】(実施例2) 粒径分布が10~30ミクロンのニオブメタル粉末約0.1gを径が0.3mmφ、長さ15mmのタンタルリードと共に成形して大きさ3mm×3mm×0.2mmの成形体(タンタルリード線が成形体中に2mm入っていて、外部に12mm突き出ている。)を得た。次いで該成形体を真空中、1,500℃で焼結させ、ニオブ焼結体とした。次いで5%りん酸水溶液中で26V化成を室温で5時間続けることにより焼結体上に酸化ニオブの誘電体層を形成した。この誘電体層は第2表に示した組成からなることを分析により確認した。更にこの電極を硝酸マンガん水溶液中に浸漬後、250℃で熱分解することを繰り返して、誘電体層上に酸化マンガんの無機半導体層を形成した。引き続き実施例1と同様にしてカーボンペースト、銀ペーストを積層し、エポキシ樹脂で封口してコンデンサを得た。このコンデンサの特性を表3に示す。

【0020】(実施例3) 実施例2で用いたと同じニオブメタル粉末を、あらかじめ500℃の窒素雰囲気中で窒素化を行い、窒素含有量約3,000重量ppmの窒化ニオブ粉とした後、実施例2と同様の条件で処理してコンデンサを得た。このコンデンサの特性を表3に示す。

(実施例4) 実施例2において、焼結体の化成条件を0.5%酢酸水溶液中で26V、10時間とした以外はすべて実施例3と同じようにしてコンデンサを得た。作製した誘電体の組成を表2に示す。

【0021】(実施例5~9) 実施例1における空気雰囲気中200℃で3時間、続いて85℃水蒸気中で1時

間、更に窒素雰囲気中500℃で1時間の誘電体形成処理の代わりに、表1に記載した条件で誘電体形成処理を行った。それ以外は実施例1と同様にしてコンデンサを作製した。誘電体の組成を表2に、このコンデンサの特性を表2に示す。

【表1】

	誘電体層形成条件
実施例5	空气中200℃、10時間； 水蒸気中85℃、10時間； 窒素雰囲気中500℃で5時間。
実施例6	空气中250℃、10時間； 水蒸気中85℃、1時間； 窒素雰囲気中800℃で2時間。
実施例7	空气中125℃、3時間； 水蒸気中85℃、1時間； 窒素雰囲気中500℃、1時間。
実施例8	窒素雰囲気中800℃、10分。
実施例9	空气中80℃、50時間。

【0022】（実施例10）実施例2において、焼結体の化成条件をりん酸水溶液濃度0.03%、26V、室温30分とした以外はすべて同様にしてコンデンサを作製した。作製した誘電体の組成を表2に、コンデンサの特性を表3に示す。

【0023】

【表2】

	誘電体層の組成 (NbO _x : X =)		
	第1層のX	誘電層に占める割合 (vol%)	第2層のモル比 (X=2.5:2.0)
実施例2	2.5	0.8	x=2.5 1 x=2.0 0.8
実施例4	2.5	1.7	x=2.5 1 x=2.0 1.25
実施例5	2.5	0.9	x=2.5 1 x=2.0 0.33
実施例6	2.5	8.7	x=2.5 1 x=2.0 0.25
実施例7	2.5	0.02	x=2.5 1 x=2.0 4
実施例8	2.5	12	x=2.5 1 x=2.0 0.02
実施例9	2.5	0.008	x=2.5 1 x=2.0 6 x=1.0 (約75wt%)
実施例10	2.5	1.2	x=2.5 1 x=2.0 5

【0024】

【表3】

	容量 (μF)	LC (4V) μA
実施例 1	6	0.09
実施例 2	40	0.12
実施例 3	42	0.04
実施例 4	42	0.08
実施例 5	6	0.11
実施例 6	6	0.48
実施例 7	6	0.54
実施例 8	6	1.7
実施例 9	6	1.4
実施例 10	40	2.5

【0025】(実施例11~13) 実施例3と同様にして作製した化成後の焼結体(誘電体層は実施例2と同様な組成であることを確認)の複数個を、さらに実施例3と同様な化成液中で逆電圧を印加することによって誘電体層を破壊した。その後この焼結体を140℃で表4に示した時間放置することによって誘電体層を修復した。続いて実施例3と同様にしてコンデンサを作製した。誘電体層の組成及びコンデンサの性能を表4に列記する。

【0026】

【表4】

	放置時間 (分)	第1層の $X=2.5$ の含有量 (%)	第2層の $X=2.5$ と $X=2.0$ の合計 含有量 (%)	容量 (μF)	LC (μA)
実施例 3	--分	99	99	42	0.04
実施例 11	15分	92 (残 $X=1.0$)	94 (残 $X=1.0$)	43	0.80
実施例 12	8分	87 (残 $X=1.0$)	91 (残 $X=1.0$)	41	1.5
実施例 13	4分	82 (残 $X=1.0$)	88 (残 $X=1.0$)	40	2.9

【0027】

【発明の効果】二つの電極間に介在する誘電体を酸化ニオブ NbO_x ($X=2.5$) を主成分とする第1の層と酸化ニオブ: NbO_x ($X=2.5$) 及び NbO_x ($X=2.0$) との混合物を主成分とする第2の層とのに層構造の誘電体とした本発明のコンデンサは、単位重量あたりの容量が大きくLC特性が良好である。さらに、該

コンデンサの一方の電極をニオブやニオブの一部を窒化した窒化ニオブとしたコンデンサは、より単位重量あたりの容量が大きくなる。特に電極を、ニオブの一部を窒化した窒化ニオブとしたコンデンサは、よりLC特性などの性能が改善され、搬用電子機器用の小型高容量のコンデンサとして使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01G 9/04
9/055

識別記号

301

FI

H01G 9/00
9/04

テームド' (参考)

501
346

Fターム(参考) 4G001. BA37 BA61 BA69 BA76 BB37
BC01 BC45 BD23 BE15
4G030 AA15 AA49 BA09 CA03
5E082 AA05 AB09 BC14 BC39 EE03
EE22 EE23 EE28 EE30 FF15
FG03 FG27 FG44 GG04 HH25
HH48 JJ25 MM24 PP03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.